

525,107

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



18 FEB 2005



(43) Date de la publication internationale
18 mars 2004 (18.03.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/022216 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **B01J 2/04**

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002560

(22) Date de dépôt international : 21 août 2003 (21.08.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02 10836 30 août 2002 (30.08.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **RHO-
DIA CHIMIE** [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo,
F-92512 BOULOGNE-BILLANCOURT CEDEX (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **FERLIN,**
Patrick [FR/FR]; 67, boulevard Serrurier, F-75019 PARIS
(FR). **LEITE, Lorraine** [FR/FR]; 3, rue de l'Isly, F-75008
PARIS (FR). **LAHARY, Pierre-Yves** [FR/FR]; 26, rue
Malesherbes, F-69006 LYON (FR). **VALERO, Rémi**
[FR/FR]; 41, rue Joliot Curie, F-69005 LYON (FR).

(74) Mandataires : **DELENNE, Marc** etc.; **RHODIA SER-
VICES**, Direction de la Propriété Industrielle, 40, rue de la
Haie Coq, F-93306 AUBERVILLIERS Cédex (FR).

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abrégiactions" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: COMPOUND CONSISTING OF PRECIPITATED SILICA AND PHOSPHATE AND USE THEREOF AS NUTRIENT
INTAKE LIQUID SUPPORT AND AS ANTICAKING AGENT WITH NUTRIENT INTAKE

(54) Titre : COMPOSE FORME DE SILICE PRECIPITEE ET DE PHOSPHATE ET SON UTILISATION COMME SUPPORT
DE LIQUIDE A APPORT NUTRITIONNEL ET COMME AGENT ANTIMOTTANT A APPORT NUTRITIONNEL

(57) Abstract: The invention concerns compounds, for use as liquid support and as anticaking agent, and, simultaneously, as nutrient
additive in particular for animals, consisting of precipitated silica and phosphate selected among phosphates of elements of groups
Ia or IIa of the periodic table of the elements and rare-earth phosphates, said compounds being in the form of substantially spherical
pellets.

(57) Abrégé : L'invention concerne des composés, utilisables en particulier comme support de liquide et comme agent antimottant,
et, simultanément, comme additif nutritionnel notamment pour animaux, formés de silice précipitée et de phosphate choisi parmi les
phosphates d'éléments des groupes Ia ou IIa de la Classification Périodiques des Eléments et les phosphates de terres rares, lesdits
composés se présentant sous forme de billes sensiblement sphériques.

WO 2004/022216 A1

**COMPOSE FORME DE SILICE PRECIPITEE ET DE PHOSPHATE ET SON
UTILISATION COMME SUPPORT DE LIQUIDE A APPORT NUTRITIONNEL ET
COMME AGENT ANTIMOTTANT A APPORT NUTRITIONNEL**

5 La présente invention concerne de nouveaux composés à base de silice précipitée et de phosphate, en particulier de phosphate de calcium, utilisables comme support de liquide, notamment de complément liquide d'alimentation animale, et de préférence, simultanément, comme additif nutritionnel notamment pour animaux.

10 Elle est également relative à des compositions comprenant un liquide, notamment un complément liquide d'alimentation animale, absorbé sur un support formé par un tel nouveau composé à base de silice précipitée et de phosphate.

 Enfin, la présente invention est également relative à l'utilisation de ces composés, de préférence après broyage, à titre d'agent antimottant, d'agent
15 d'aide au procédé d'atomisation de liquide, au procédé de broyage de solide ou au pastillage/tablettage, et de préférence, simultanément, comme additif nutritionnel notamment pour animaux.

 Il est connu de conditionner des liquides, notamment des additifs d'alimentation animale, sur des supports solides, en particulier sur un support
20 silice. Ce conditionnement a généralement pour but de transformer un liquide non ou difficilement manipulable en poudre fluide pouvant être stockée facilement, par exemple en sac ou en vrac, et manipulable plus aisément, et pouvant aussi se disperser sans difficulté et bien se mélanger à d'autres constituants solides divisés.

25 Dans l'exposé qui suit, on entend par composition conditionnée la composition ainsi obtenue, c'est-à-dire un liquide absorbé sur un support silice.

 Cette composition conditionnée doit pouvoir être manipulée facilement, ce qui implique une bonne fluidité et un faible poussierage, d'où une bonne résistance mécanique et donc une bonne résistance à l'attrition du support. Elle
30 doit également présenter une teneur assez importante en matière active (liquide), d'où une grande capacité d'absorption pour le support, ainsi qu'une densité assez élevée. Ces différentes exigences sont parfois contradictoires et ne sont pas nécessairement remplies par les supports silice de l'art antérieur.

 Le but de l'invention est de fournir de nouveaux composés, constituant
35 notamment une alternative aux supports silice connus, et convenant ainsi particulièrement bien au conditionnement des liquides, surtout au conditionnement des compléments liquides d'alimentation animale.

Dans ce but notamment, l'un des objets de l'invention consiste en un composé (ou mixte) susceptible d'être obtenu par séchage par atomisation d'une suspension, notée S par la suite, contenant une silice précipitée et un phosphate choisi parmi les phosphates d'éléments des groupes Ia ou IIa de la Classification Périodique des Eléments et les phosphates de terres rares.

Si la silice précipitée peut être éventuellement utilisée sous sa forme solide telle quelle (forme sèche) ou sous la forme d'une suspension aqueuse obtenue par redispersion dans l'eau de la silice précipitée sous forme solide, la silice précipitée est, de manière très avantageuse, employée sous la forme d'un gâteau de filtration ou d'une suspension directement issus de son procédé de préparation (réaction de précipitation).

La présente invention propose également dans ce but un composé (ou mixte) formé de silice précipitée et d'au moins un phosphate choisi parmi les phosphates d'éléments des groupes Ia ou IIa de la Classification Périodique des Eléments et les phosphates de terres rares.

Selon l'invention, le séchage est effectué par atomisation (co-atomisation), c'est-à-dire par pulvérisation de la suspension S dans une atmosphère chaude (« spray-drying »). Le composé (ou mixte) selon l'invention peut être dénommé « co-atomisat ». Le séchage est, de manière avantageuse, effectué au moyen d'un atomiseur à buses, par exemple monofluides ou à pression liquide. La température de sortie de l'atomiseur employé est habituellement inférieure à 170 °C, en particulier inférieure à 140 °C ; elle est par exemple comprise entre 100 et 135 °C.

De manière préférée, la suspension S présente immédiatement avant son séchage un taux de matière sèche compris entre 16 et 24 % en poids, en particulier entre 18 et 24 % en poids, par exemple entre 18 et 22 % en poids.

Selon une variante de l'invention, la suspension S est obtenue par mélange de deux précurseurs d'un phosphate choisi parmi les phosphates d'éléments des groupes Ia ou IIa de la Classification Périodique des Eléments et les phosphates de terres rares, avec une suspension de silice précipitée. Par « deux précurseurs » d'un phosphate, on entend, d'une part, un précurseur apportant la « partie » phosphate proprement dite, choisi, par exemple, parmi l'acide orthophosphorique H_3PO_4 et ses sels de formule $NH_4H_2PO_4$, NaH_2PO_4 , KH_2PO_4 , $(NH_4)_2HPO_4$, et, d'autre part, un précurseur apportant la « partie » élément du groupe Ia ou du groupe IIa de la Classification Périodique des Eléments ou terre rare, choisi, par exemple, dans le cas du calcium, parmi la chaux $Ca(OH)_2$, le nitrate de calcium $Ca(NO_3)_2$ et le chlorure de calcium $CaCl_2$.

En général, dans cette variante, les deux précurseurs du phosphate sont ajoutés, dans la suspension de silice précipitée, le plus souvent sous agitation, chacun sous forme solide (c'est-à-dire forme sèche : poudre notamment) ou, de préférence, sous forme d'une solution aqueuse (ce qui inclut le cas où l'un est
5 ajouté sous forme solide et l'autre sous forme d'une solution), dans des conditions telles que ledit phosphate, choisi parmi les phosphates d'éléments des groupes Ia ou IIa de la Classification Périodique des Eléments et les phosphates de terres rares, se forme. Les deux précurseurs dudit phosphate peuvent être ajoutés de manière simultanée dans la suspension de silice précipitée ; de préférence, ils
10 sont ajoutés de manière successive, le précurseur apportant la « partie » phosphate proprement dite étant ajouté le premier.

Le mélange obtenu peut éventuellement subir une opération de délitage, qui permet notamment d'abaisser si nécessaire la viscosité de la suspension à sécher ultérieurement. L'opération de délitage peut être en particulier réalisée par
15 passage du mélange dans un broyeur, notamment de type colloïdal ou à billes, ou, de préférence, dans un agitateur à fort cisaillement, par exemple en présence d'eau. Il est à noter que l'opération de délitage peut être confondue avec l'opération de mélange.

Le mélange et l'éventuel délitage sont en général effectués à une
20 température comprise entre 15 et 70 °C, par exemple entre 20 et 50 °C.

Dans cette variante, la suspension de silice précipitée utilisée initialement peut être directement issue du procédé de préparation de la silice précipitée ou obtenue par délitage du gâteau de filtration issu de ce procédé de préparation (réaction de précipitation). Cette suspension de silice précipitée présente, en
25 général, un taux de matière sèche compris entre 16 et 24 % en poids, en particulier entre 18 et 24 % en poids, par exemple entre 18 et 22 % en poids.

Selon une autre variante de l'invention, la suspension S est obtenue par mélange, en général sous agitation, d'une part, soit d'une silice précipitée constituée par un gâteau de filtration issu de la réaction de précipitation de cette
30 silice, soit d'une suspension de silice précipitée, de préférence obtenue par délitage d'un gâteau de filtration issu de la réaction de précipitation de cette silice, avec, d'autre part, un phosphate choisi parmi les phosphates d'éléments des groupes Ia ou IIa de la Classification Périodique des Eléments et les phosphates de terres rares.

35 L'opération de délitage du gâteau de filtration permet notamment d'abaisser sa viscosité et peut être en particulier effectuée par passage du gâteau dans un agitateur à fort cisaillement ou dans un broyeur, notamment de type colloïdal ou à

billes, par exemple en présence d'eau, et de préférence en présence d'un composé de l'aluminium, notamment d'aluminate de sodium.

De même, le mélange obtenu, à partir, d'une part, soit de la silice précipitée constituée par le gâteau de filtration, soit de la suspension de silice précipitée, et, d'autre part, du phosphate, peut éventuellement subir une opération de délitage, permettant notamment d'abaisser si nécessaire sa viscosité. L'opération de délitage peut être en particulier réalisée par passage du mélange dans un broyeur, notamment de type colloïdal ou à billes, ou, de préférence, dans un agitateur à fort cisaillement, par exemple en présence d'eau. Il est à noter que l'opération de délitage peut être confondue avec l'opération de mélange. Lorsque l'on utilise de la silice précipitée constituée par un gâteau de filtration, une opération de délitage est en général effectuée.

Le mélange et l'éventuel délitage sont en général effectués à une température comprise entre 15 et 70 °C, par exemple entre 20 et 50 °C.

Le phosphate peut être ici mis en œuvre sous forme d'une suspension aqueuse ou sous forme solide (par exemple, granulés ou de préférence poudre), de l'eau étant éventuellement ajoutée également dans la suspension de silice précipitée, en général sous agitation.

Dans cette variante, l'éventuelle suspension de silice précipitée utilisée initialement présente, en général, un taux de matière sèche compris entre 16 et 24 % en poids, en particulier entre 18 et 24 % en poids, par exemple entre 18 et 22 % en poids.

Enfin, même si cela ne constitue pas une variante préférée de l'invention, la suspension S peut éventuellement être obtenue par mélange, d'une part, de silice précipitée sous forme solide, avec, d'autre part, une solution d'un phosphate choisi parmi les phosphates d'éléments des groupes Ia ou IIa de la Classification Périodique des Éléments et les phosphates de terres rares.

La silice précipitée, notamment sous forme d'une suspension ou d'un gâteau de filtration, utilisée selon l'invention, est de préférence préparée par un procédé du type comprenant la réaction d'un silicate avec un agent acidifiant, puis une éventuelle opération de séparation (séparation liquide-solide), la précipitation de la silice étant réalisée de la manière suivante :

(1) on forme un pied de cuve initial comportant au moins une partie de la quantité totale de silicate engagé dans la réaction et, en général, au moins un électrolyte, la concentration en silicate (exprimée en SiO_2) dans ledit pied de cuve initial étant inférieure à 100 g/l, notamment à 90 g/l, et la concentration en électrolyte (sulfate de sodium par exemple) dans ledit pied de cuve initial étant inférieure à 17 g/l, par exemple inférieure à 14 g/l,

(2) on ajoute l'agent acidifiant audit pied de cuve jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel d'au moins environ 7, généralement comprise entre environ 7 et 8,

(3) on ajoute au milieu réactionnel de l'agent acidifiant et, le cas échéant, simultanément la quantité restante du silicate.

Il est à noter, d'une manière générale, que le procédé concerné est un procédé de synthèse de silice de précipitation, c'est-à-dire que l'on fait agir, dans des conditions particulières, un agent acidifiant sur un silicate.

Le choix de l'agent acidifiant et du silicate se fait d'une manière connue en soi.

On utilise généralement comme agent acidifiant un acide minéral fort tel que l'acide sulfurique, l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique, ou un acide organique tel que l'acide acétique, l'acide formique ou l'acide carbonique.

L'agent acidifiant peut être dilué ou concentré; sa normalité peut être comprise entre 0,4 et 36 N, par exemple entre 0,6 et 1,5 N.

En particulier, dans le cas où l'agent acidifiant est l'acide sulfurique, sa concentration peut être comprise entre 40 et 180 g/l, par exemple entre 60 et 130 g/l.

On peut par ailleurs utiliser en tant que silicate toute forme courante de silicates tels que métasilicates, disilicates et avantageusement un silicate de métal alcalin, notamment le silicate de sodium ou de potassium.

Le silicate peut présenter une concentration (exprimée en SiO_2) comprise entre 40 et 330 g/l, par exemple entre 60 et 300 g/l, en particulier entre 60 et 260 g/l.

De manière générale, on emploie, comme agent acidifiant, l'acide sulfurique, et, comme silicate, le silicate de sodium.

Dans le cas où l'on utilise le silicate de sodium, celui-ci présente, en général, un rapport pondéral $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ compris entre 2 et 4, par exemple entre 3,0 et 3,8.

Le pied de cuve initial comprend en général un électrolyte. Le terme d'électrolyte s'entend ici dans son acception normale, c'est-à-dire qu'il signifie toute substance ionique ou moléculaire qui, lorsqu'elle est en solution, se décompose ou se dissocie pour former des ions ou des particules chargées. On peut citer comme électrolyte un sel du groupe des sels des métaux alcalins et alcalino-terreux, notamment le sel du métal de silicate de départ et de l'agent acidifiant, par exemple le chlorure de sodium dans le cas de la réaction d'un silicate de sodium avec l'acide chlorhydrique ou, de préférence, le sulfate de sodium dans le cas de la réaction d'un silicate de sodium avec l'acide sulfurique.

Dans le cas (préféré) d'un pied de cuve de départ ne comprenant qu'une partie de la quantité totale de silicate engagé dans la réaction, on procède, dans l'étape (3), à une addition simultanée d'agent acidifiant et de la quantité restante de silicate.

5 Cette addition simultanée est de préférence réalisée de manière telle que la valeur du pH soit constamment égale (à $\pm 0,2$ près) à celle atteinte à l'issue de l'étape (2).

En général, dans une étape suivante, on ajoute au milieu réactionnel une quantité supplémentaire d'agent acidifiant, de préférence jusqu'à l'obtention d'une
10 valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 3 et 6,5, en particulier entre 4 et 6,5.

Il peut être alors avantageux d'effectuer, après cette addition d'une quantité supplémentaire d'agent acidifiant, un mûrissement du milieu réactionnel, ce mûrissement pouvant par exemple durer de 2 à 60 minutes, notamment de 3 à 20
15 minutes.

Dans le cas d'un pied de cuve de départ comprenant la quantité totale du silicate engagé dans la réaction, on procède, dans l'étape (3), à une addition d'agent acidifiant, de préférence jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 3 et 6,5, en particulier entre 4 et 6,5.

20 Il peut être également alors avantageux d'effectuer, après cette étape (3), un mûrissement du milieu réactionnel, ce mûrissement pouvant par exemple durer de 2 à 60 minutes, notamment de 3 à 20 minutes.

L'enceinte réactionnelle dans laquelle est mis en œuvre l'ensemble de la réaction du silicate avec l'agent acidifiant est habituellement muni d'un
25 équipement d'agitation et d'un équipement de chauffage adéquats.

L'ensemble de la réaction du silicate avec l'agent acidifiant est généralement réalisé entre 70 et 98 °C.

Selon une variante du procédé, l'ensemble de la réaction du silicate avec l'agent acidifiant est effectué à une température constante, de préférence
30 comprise entre 80 et 95 °C.

Selon une autre variante (préférée) du procédé, la température de fin de réaction est plus élevée que la température de début de réaction : ainsi, on maintient la température au début de la réaction de préférence entre 70 et 95 °C, puis on augmente la température, de préférence jusqu'à une valeur comprise
35 entre 80 et 98 °C, valeur à laquelle elle est maintenue jusqu'à la fin de la réaction.

On obtient, à l'issue des étapes qui viennent d'être décrites, une bouillie/suspension de silice qui peut ensuite subir une opération de séparation liquide-solide.

En général, ladite séparation comprend une filtration et un lavage à l'aide d'un filtre équipé d'un moyen de compactage.

Ce filtre peut être un filtre à bande équipé d'un rouleau assurant le compactage.

5 Cependant, ce filtre est de préférence un filtre presse ; la séparation comprend alors en général une filtration, un lavage puis un compactage, au moyen dudit filtre.

10 Le phosphate mis en œuvre dans le cadre de l'invention est choisi parmi les phosphates d'éléments des groupes Ia ou IIa de la Classification Périodiques des Eléments et les phosphates de terres rares.

15 Il est généralement choisi parmi les phosphates de sodium, de potassium, de calcium, de magnésium et de terres rares (notamment de cérium, lanthane). De préférence, ledit phosphate est un phosphate de calcium, en particulier un phosphate mono-calcique (MCP), dénommé également dihydrogénophosphate de calcium, de formule $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, un phosphate di-calcique (DCP), dénommé également hydrogénophosphate de calcium, de formule CaHPO_4 , ou un phosphate tri-calcique (TCP), dénommé également hydroxyapatite ; de manière très préférée, on utilise un phosphate mono-calcique (MCP) ou un phosphate di-calcique (DCP).

20 Les phosphates employés présentent en général un taille médiane de particules d_{50} inférieure à 100 μm , en particulier inférieure à 50 μm , notamment inférieure à 25 μm .

Les composés selon l'invention peuvent éventuellement être soumis à un post-traitement thermique.

25 Dans l'exposé qui suit, la densité de remplissage à l'état tassé (DRT) et la densité de remplissage à l'état non tassé (DNT) sont déterminées selon la norme NF T 30-042.

La prise d'huile DOP est mesurée selon la norme NF T 30-022 (mars 1953) en mettant en œuvre le dioctylphtalate.

30 Les volumes poreux donnés sont mesurés par porosimétrie au mercure ; la préparation de chaque échantillon peut se faire comme suit : chaque échantillon est préalablement séché pendant 2 heures en étuve à 200 °C, puis placé dans un récipient à essai dans les 5 minutes suivant sa sortie de l'étuve et dégazé sous vide, par exemple à l'aide d'une pompe à tiroirs rotatifs ; les diamètres de pores (porosimètre MICROMERITICS Autopore III 9420) sont calculés par la relation de WASHBURN avec un angle de contact θ égal à 140 ° et une tension superficielle γ égale à 484 Dynes/cm (ou N/m).

35

La surface spécifique BET est déterminée selon la méthode de BRUNAUER - EMMET - TELLER décrite dans "The journal of the American Chemical Society", Vol. 60, page 309, février 1938 et correspondant à la norme internationale ISO 5794/1 (annexe D).

- 5 La surface spécifique CTAB est la surface externe déterminée selon la norme NF T 45007 (novembre 1987) (5.12).

L'indice de Carr (Ic) des composés selon l'invention, qui illustre leur fluidité (coulabilité), est déterminé par la relation suivante : $Ic = (DRT - DNT) / DRT$.

- 10 La résistance à l'attrition des composés selon l'invention est déterminée de la manière suivante : elle est exprimée comme pourcentage de particules, dans une coupe 100 μm - 200 μm obtenue par tamisage, restant après attrition pendant 2 minutes (résistance à l'attrition notée R_{at2}), pendant 5 minutes (résistance à l'attrition notée R_{at5}) et pendant 10 minutes (résistance à l'attrition notée R_{at10}), sur un tamis vibrant de 50 μm , en présence de 50 billes en verre de diamètre de
15 4 mm, la masse initiale de particules d'échantillon disposées au départ sur le tamis vibrant étant de 1 gramme. Lors de la procédure d'attrition, la vibration du tamis est assurée par une table vibrante de type RETSCH VE 1000 utilisée à 2 mm d'amplitude.

- 20 Le diamètre médian d_{50} (en masse) est déterminé à l'aide d'un granulomètre MALVERN Mastersizer 2000 et son échantillonneur de suspension Hydro 2000G.

- Les composés (ou mixtes) selon l'invention possèdent en général une teneur en phosphate, choisi parmi les phosphates d'éléments des groupes Ia ou IIa de la Classification Périodiques des Eléments et les phosphates de terres rares, d'au moins 10 % en poids, de préférence d'au moins 20 % en poids (en sec). De
25 manière avantageuse, leur teneur en phosphate est comprise entre 20 et 60 % en poids, en particulier entre 20 et 50 % en poids. Elle peut notamment varier entre 20 et 40 % en poids, par exemple entre 20 et 35 % en poids.

- Les composés selon l'invention se présentent de manière avantageuse sous une forme particulière, en l'occurrence sous forme de billes sensiblement
30 sphériques, dont le diamètre médian d_{50} est, en général, d'au moins 80 μm , de préférence d'au moins 100 μm ; ce diamètre est par exemple compris entre 100 et 400 μm , notamment entre 110 et 300 μm , en particulier entre 130 et 280 μm . Ces billes possèdent généralement un facteur de sphéricité (défini comme indiqué dans la demande WO 98/35751, la valeur 1 correspondant à une sphère parfaite)
35 d'au moins 0,900, en particulier d'au moins 0,920, par exemple d'au moins 0,940. Leur facteur de sphéricité peut être d'au moins 0,960. De manière préférée, ces billes sont pleines (c'est-à-dire non creuses) et non poussiérantes, c'est-à-dire ne

gènèrent pas ou quasiment pas de poussières, notamment lors de leur manipulation.

Les composés conformes à l'invention possèdent, de manière avantageuse, d'une part, une bonne résistance/cohésion mécanique, en particulier une bonne
5 résistance à l'attrition, ce qui leur procure leur caractère non poussierant notamment lors de leur manipulation, et, d'autre part, une porosité leur conférant un haut pouvoir d'absorption.

En général, ils possèdent ainsi:

- une résistance à l'attrition R_{at2} d'au moins 60 %, en particulier d'au moins
10 80 %, notamment d'au moins 82 %, et/ou
- une résistance à l'attrition R_{at5} d'au moins 50 %, en particulier d'au moins 55 %, et/ou
- une résistance à l'attrition R_{at10} d'au moins 15 %, en particulier d'au moins
15 17 %.

Leur prise d'huile DOP est habituellement supérieure à 170 ml/100g, notamment supérieure à 210 ml/100g. Elle peut être d'au moins 230 ml/100g, par exemple d'au moins 240 ml/100g.

Les composés selon l'invention possèdent avantageusement une prise d'huile DOP supérieure à la prise d'huile DOP de la composition obtenue par
20 mélange à sec de ladite silice précipitée sous forme solide et dudit phosphate sous forme solide.

Leur volume poreux (V_{d1}) constitué par les pores de diamètre inférieur à 1 μm peut être d'au moins 1,2 cm^3/g , en particulier d'au moins 1,3 cm^3/g , notamment d'au moins 1,4 cm^3/g ; il peut être par exemple d'au moins 1,5 cm^3/g .
25 Il est en général inférieur à 2,2 cm^3/g , par exemple à 1,8 cm^3/g .

Les composés selon l'invention présentent une densité assez élevée, notamment plus importante que celle de la silice précipitée qu'ils contiennent ; leur densité de remplissage à l'état tassé (DRT) est de préférence supérieure à 0,29, en particulier égale à au moins 0,30. Elle peut être d'au moins 0,31, par
30 exemple d'au moins 0,33.

Leur surface spécifique BET est généralement comprise entre 60 et 250 m^2/g , en particulier entre 90 et 200 m^2/g , par exemple entre 100 et 160 m^2/g .

Ils présentent une très bonne fluidité (coulabilité), en général améliorée par rapport à celle de la silice précipitée qu'ils contiennent. Ainsi, ils peuvent posséder
35 un indice de Carr (Ic) inférieur à 0,1.

Le demandeur a découvert que les composés (ou mixtes) définis ci-dessus présentaient, de manière avantageuse, une haute capacité d'absorption, une fluidité améliorée et une bonne résistance/cohésion mécanique, en particulier une

bonne résistance à l'attrition, d'où un caractère non poussiérant notamment lors de leur manipulation, et convenaient particulièrement bien au conditionnement des liquides.

5 Ainsi, d'autres objets de l'invention consistent en l'utilisation d'un composé décrit ci-dessus comme support de liquide et en une composition conditionnée comprenant au moins un liquide absorbé sur un support formé par un composé défini plus haut.

10 On peut citer comme liquides les liquides organiques tels que les acides organiques, les agents tensio-actifs, par exemple du type anionique ou du type non ionique, les additifs organiques pour caoutchouc/polymères, les pesticides.

Cependant, à titre de liquides, on utilise ici surtout des additifs liquides tels que : des agents conservateurs (acide phosphorique, acide propionique notamment), des arômes, des colorants, des compléments liquides d'alimentation.

15 Les composés décrits précédemment sont particulièrement adaptés au conditionnement des compléments liquides d'alimentation, notamment des compléments liquides d'alimentation animale. Ainsi, on peut par exemple citer la choline, le chlorhydrate de choline, les vitamines telles que les vitamines A, B, C, D, K et, de préférence, la vitamine E (ou son acétate).

20 Un avantage essentiel de la présente invention réside dans le fait que en plus de leur utilisation comme support d'additif liquide, en particulier de complément liquide d'alimentation animale, les composés selon l'invention ont une valeur nutritive, voire thérapeutique, et sont utilisables simultanément comme additif nutritionnel, et même thérapeutique, pour animal, favorisant ainsi le
25 contrôle de la croissance et la santé des animaux notamment d'élevage.

La présente invention permet d'associer dans un seul et même produit un additif nutritionnel, voire même thérapeutique, comme par exemple le phosphate de calcium, avec un additif liquide, notamment un complément liquide d'alimentation, en particulier d'alimentation animale, comme par exemple la
30 vitamine E (ou son acétate).

L'opération d'absorption du liquide sur le support formé par le composé selon l'invention peut s'effectuer de manière classique, en particulier par pulvérisation du liquide sur le support dans un mélangeur.

35 La composition conditionnée conforme à l'invention peut présenter, notamment dans le cas de la vitamine E (ou de son actétate), une teneur en liquide d'au moins 50 % en poids, en particulier comprise entre 50 et 70 %, par exemple entre 50 et 65 %, en poids ; la teneur en liquide peut être d'au moins 52 % en poids. Cette teneur élevée en liquide illustre le haut pouvoir d'absorption

que présentent préférentiellement les composés selon l'invention. Des teneurs en liquide encore supérieures peuvent être employées, en particulier dans le cas du chlorhydrate de choline.

Il est à noter que les composés selon l'invention peuvent permettre un relargage plus rapide et/ou facile du liquide, notamment de la vitamine E (ou de son acétate), dans son milieu d'utilisation, par exemple le corps de l'animal.

Les compositions conditionnées conformes à l'invention, du fait de la présence du composé décrit précédemment, présentent, de manière préférée, un poussierage très faible voire nul et une très bonne fluidité (coulabilité), combinés à une densité plutôt élevée.

La présente invention est également relative à l'utilisation des composés selon l'invention à titre d'agent antimottant ; de préférence, lesdits composés sont broyés préalablement à cette utilisation, par exemple jusqu'à une taille des particules comprise entre 1 et 100 μm , notamment entre 2 et 50 μm . Ils peuvent être employés comme agent antimottant dans l'alimentation humaine, par exemple les poissons, les fromages, le sucre, le polydextrose, les arômes, les fruits séchés, la poudre de café, thé, cacao, dans l'alimentation animale, par exemple les formulations, les rations, et également dans l'agriculture, la détergence, la pharmacie, la cosmétique et diverses applications industrielles (telles que caoutchouc/polymères, toner, poudre d'extincteur, béton, poudre de latex).

Elle concerne également leur utilisation comme agent d'aide au procédé d'atomisation de liquide, au procédé de broyage de solide, et, notamment en détergence et pharmacie, comme agent d'aide au pastillage et/ou tablettage ; de préférence, lesdits composés sont broyés préalablement à ces utilisations, par exemple jusqu'à une taille des particules comprise entre 1 et 100 μm , notamment entre 2 et 50 μm .

Comme agent d'aide à l'atomisation de liquide, il peut permettre, ajouté au liquide qui va être séché par atomisation, d'éviter le collage au niveau des parois de l'atomiseur et aussi d'obtenir une poudre finale non-mottée et présentant une bonne coulabilité (application possible : domaine du réengraissage du lait).

Comme agent d'aide au broyage de poudre, il peut permettre, ajouté à une poudre au niveau du broyeur, de mieux broyer ladite poudre et aussi d'obtenir une poudre finale non-mottée et présentant une bonne coulabilité (application possible : domaine des polymères).

Dans le cas de leur utilisation, de préférence après broyage, comme agent antimottant, agent d'aide au procédé d'atomisation de liquide, au procédé de broyage de solide ou au pastillage/tablettage, les composés selon l'invention ont

comme avantage important d'avoir une valeur nutritive et d'être utilisables simultanément comme additif nutritionnel notamment pour animaux.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

5

EXEMPLE 1

1) Dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un système d'agitation par hélices et d'un chauffage par double enveloppe, on introduit :

10

- 345 litres d'eau

- 7,5 kg de Na_2SO_4

- 588 litres de silicate de sodium aqueux présentant un rapport pondéral $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ égal à 3,5 et une densité à 20 °C égale à 1,133.

15

La concentration en silicate exprimée en SiO_2 dans le pied de cuve initial est ainsi de 85 g/l. Le mélange est alors porté à une température de 82 °C tout en le maintenant sous agitation. On y introduit ensuite 387 litres d'acide sulfurique dilué, de densité à 20 °C égale à 1,050, jusqu'à obtenir dans le milieu réactionnel une valeur de pH (mesurée à sa température) égale à 8,0. La température de la réaction est de 82 °C pendant les 25 premières minutes ; elle est ensuite portée

20

de 82 à 92 °C en 15 minutes, puis maintenue à 92 °C jusqu'à la fin de la réaction. On introduit ensuite (c'est-à-dire lorsque le pH du milieu réactionnel a atteint la valeur de 8,0) conjointement dans le milieu réactionnel 82 litres de silicate de sodium aqueux du type décrit ci-avant et 134 litres d'acide sulfurique, également du type décrit ci-avant, cette introduction simultanée d'acide et de silicate étant

25

réalisée de manière telle que le pH du milieu réactionnel, pendant la période d'introduction, soit constamment égal à $8,0 \pm 0,1$. Après introduction de la totalité du silicate, on continue à introduire de l'acide dilué pendant 9 minutes de manière à amener le pH du milieu réactionnel à une valeur égale à 5,2. Après cette introduction d'acide, on maintient la bouillie réactionnelle obtenue pendant 5

30

minutes sous agitation. La durée totale de la réaction est de 118 minutes.

On obtient ainsi une bouillie ou suspension de silice précipitée qui est ensuite filtrée et lavée au moyen d'un filtre presse à plateaux verticaux (lesdits plateaux étant équipés de membrane déformable permettant de comprimer le

35

gâteau de filtration par introduction d'air sous pression), à une pression de 4,5 bars et pendant le temps nécessaire afin d'obtenir un gâteau de silice dont la perte au feu est égale à 80,5 % (donc un taux de matière sèche de 19,5 % en poids).

Le gâteau obtenu est ensuite fluidifié par action mécanique et chimique (ajout d'une quantité d'aluminate de sodium correspondant à un rapport pondéral Al/SiO_2 de 3000 ppm) ; pendant cette opération, on ajoute de l'eau de manière à obtenir une bouillie ayant une perte au feu égale à 81,0 % (donc un taux de matière sèche de 19,0 % en poids). Après cette opération de délitage, la suspension résultante R, de pH égal à 6,4, est séchée au moyen d'un atomiseur à buses monofluïdes.

La silice précipitée obtenue se présente sous forme de billes sensiblement sphériques et possède les caractéristiques suivantes :

- surface spécifique BET	159 m ² /g
- diamètre médian d_{50}	174 μm
- prise d'huile DOP	296 ml/100g
- volume poreux (V_{d1}) constitué par les pores de $d < 1 \mu\text{m}$	2,0 cm ³ /g
- DRT	0,27
- DNT	0,24
- Indice de Carr I_c	0,111
- résistance à l'attrition	
R_{at2}	83 %
R_{at5}	56 %
R_{at10}	18 %

2) On met de l'acétate de vitamine E sur le support formé par la silice préparée en 1).

La mise sur support de l'acétate de vitamine E s'effectue dans un mélangeur en V de 7 litres de marque Patterson Kelley tournant à 20 tours/mn, avec un axe intérieur tournant à 1900 tours/mn, muni de plaques au travers desquelles est pulvérisé l'acétate de vitamine E et sur lesquelles sont fixés des couteaux émotteurs.

On charge 800 g de la silice préparée en 1) dans le mélangeur, puis on pulvérise 978 g d'acétate de vitamine E à une température de 80 °C sur cette silice pendant 10 minutes. On maintient l'agitation pour homogénéiser durant 5 minutes supplémentaires.

La composition conditionnée alors obtenue contient 45 % en poids de silice précipitée et 55 % en poids d'acétate de vitamine E et possède les caractéristiques supplémentaires suivantes :

- DRT	0,58
- DNT	0,53
- Indice de Carr Ic	0,086

5

EXEMPLE 2

1) 156 kg d'une suspension de silice précipitée R telle que préparée en 1),
 ayant un taux de matière sèche de 19,0 % en poids, sont chargés dans un bac en
 10 inox de 300 litres muni d'un agitateur à pâles. Cette suspension est pompée et
 envoyée en boucle dans un réacteur de 60 litres muni d'un agitateur tri-pâle. On
 ajoute à cette suspension, se trouvant à une température d'environ 20 °C, au
 niveau de ce réacteur 10 kg de poudre de phosphate mono-calciq (soit 25 % en
 poids de phosphate de calcium par rapport au poids en sec de phosphate de
 15 calcium + silice), commercialisé sous le nom IBEX* MCP par la société Rhodia
 Consumer Specialties, à l'aide d'un dosomètre à vis sans fin, et 40 kg d'eau, le
 temps d'introduction étant d'environ 1 heure. La suspension résultante est ensuite
 séchée au moyen d'un atomiseur à buses monofluïdes.

20 Le composé obtenu, formé de silice précipitée et de phosphate de calcium,
 se présente sous forme de billes sensiblement sphériques et possède les
 caractéristiques suivantes :

- surface spécifique BET	103 m ² /g
25 - diamètre médian d ₅₀	136 µm
- prise d'huile DOP	241 ml/100g
- volume poreux (V _{d1}) constitué par les pores de d < 1 µm	1,7 cm ³ /g
- DRT	0,33
30 - DNT	0,30
- Indice de Carr Ic	0,091
- résistance à l'attrition	
R _{at2}	84 %
R _{at5}	57 %
35 R _{at10}	25 %

Ce composé selon l'invention est donc plus dense que la silice précipitée
 obtenue dans l'exemple 1. Il possède de plus une fluidité améliorée (Indice de

Carr plus faible) et une meilleure résistance à l'attrition, tout en présentant des propriétés nutritionnelles.

2) On met de l'acétate de vitamine E sur le support formé par le composé (mixte silice-phosphate) préparé en 1).

La mise sur support de l'acétate de vitamine E s'effectue dans un mélangeur en V de 7 litres de marque Patterson Kelley tournant à 20 tours/mn, avec un axe intérieur tournant à 1900 tours/mn, muni de plaques au travers desquelles est pulvérisé l'acétate de vitamine E et sur lesquelles sont fixés des couteaux émotteurs.

On charge 1000 g du composé préparé en 1) dans le mélangeur, puis on pulvérise 1222 g d'acétate de vitamine E à une température de 80 °C sur ce composé pendant 10 minutes. On maintient l'agitation pour homogénéiser durant 5 minutes supplémentaires.

La composition conditionnée alors obtenue contient 45 % en poids de mixte silice-phosphate et 55 % en poids d'acétate de vitamine E et possède les caractéristiques supplémentaires suivantes :

- DRT	0,71
- DNT	0,65
- Indice de Carr Ic	0,084

Ainsi, cette composition conditionnée à base d'un support mixte silice-phosphate, sous forme de billes sensiblement sphériques, présente une bonne fluidité, ce qui est illustré par un faible Indice de Carr, cette fluidité étant même améliorée par rapport à celle de la composition conditionnée préparée dans l'exemple 1. Sa densité est également plus élevée.

EXEMPLE 3

30

1) 156 kg d'une suspension de silice précipitée R telle que préparée en 1), ayant un taux de matière sèche de 19,0 % en poids, sont chargés dans un bac en inox de 300 litres muni d'un agitateur à pâles. Cette suspension est pompée et envoyée en boucle dans un réacteur de 60 litres muni d'un agitateur tri-pâle. On ajoute à cette suspension, se trouvant à une température d'environ 20 °C, au niveau de ce réacteur 9,9 kg de poudre de phosphate tri-calcique (soit 25 % en poids de phosphate de calcium par rapport au poids en sec de phosphate de calcium + silice), commercialisé sous le nom TCP 118 FG par la société Rhodia

Consumer Specialties, à l'aide d'un dosomètre à vis sans fin, et 41 kg d'eau, le temps d'introduction étant d'environ 1 heure. La suspension résultante est ensuite séchée au moyen d'un atomiseur à buses monofluides.

5 Le composé obtenu, formé de silice précipitée et de phosphate de calcium, se présente sous forme de billes sensiblement sphériques et possède les caractéristiques suivantes :

	- surface spécifique BET	129 m ² /g
10	- diamètre médian d ₅₀	154 µm
	- prise d'huile DOP	252 ml/100g
	- volume poreux (V _{d1}) constitué par les pores de d < 1 µm	1,6 cm ³ /g
	- DRT	0,31
15	- DNT	0,28
	- Indice de Carr Ic	0,097
	- résistance à l'attrition	
	R _{at2}	84 %
	R _{at5}	56 %
20	R _{at10}	19 %

25 Ce composé selon l'invention est donc plus dense que la silice précipitée obtenue dans l'exemple 1. Il possède de plus une fluidité améliorée (Indice de Carr plus faible) et une meilleure résistance à l'attrition, tout en présentant des propriétés nutritionnelles.

2). On met de l'acétate de vitamine E sur le support formé par le composé (mixte silice-phosphate) préparé en 1).

30 La mise sur support de l'acétate de vitamine E s'effectue dans un mélangeur en V de 7 litres de marque Patterson Kelley tournant à 20 tours/mn, avec un axe intérieur tournant à 1900 tours/mn, muni de plaques au travers desquelles est pulvérisé l'acétate de vitamine E et sur lesquelles sont fixés des couteaux émotteurs.

35 On charge 900 g du composé préparé en 1) dans le mélangeur, puis on pulvérise 1100 g d'acétate de vitamine E à une température de 80 °C sur ce composé pendant 10 minutes. On maintient l'agitation pour homogénéiser durant 5 minutes supplémentaires.

La composition conditionnée alors obtenue contient 45 % en poids de mixte silice-phosphate et 55 % en poids d'acétate de vitamine E et possède les caractéristiques supplémentaires suivantes :

5	- DRT	0,70
	- DNT	0,64
	- Indice de Carr lc	0,0857

10 Ainsi, cette composition conditionnée à base d'un support mixte silice-phosphate, sous forme de billes sensiblement sphériques, présente une bonne fluidité, ce qui est illustré par un faible Indice de Carr. Sa densité est plus élevée que celle de la composition conditionnée préparée dans l'exemple 1.

EXEMPLE 4

15 178 kg d'une suspension de silice précipitée R telle que préparée en 1), ayant un taux de matière sèche de 19,0 % en poids, sont chargés dans un bac en inox de 300 litres muni d'un agitateur à pâles. Cette suspension est pompée et envoyée en boucle dans un réacteur de 60 litres muni d'un agitateur tri-pâle. On
20 ajoute à cette suspension, se trouvant à une température d'environ 20 °C, au niveau de ce réacteur 22,3 kg de poudre de phosphate tri-calcique (soit 40 % en poids de phosphate de calcium par rapport au poids en sec de phosphate de calcium + silice), commercialisé sous le nom TCP 118 FG par la société Rhodia Consumer Specialties, à l'aide d'un dosomètre à vis sans fin, et 41 kg d'eau, le
25 temps d'introduction étant d'environ 1 heure. La suspension résultante est ensuite séchée au moyen d'un atomiseur à buses monofluides.

Le composé obtenu, formé de silice précipitée et de phosphate de calcium, se présente sous forme de billes sensiblement sphériques et possède les
30 caractéristiques suivantes :

	- surface spécifique BET	112 m ² /g
	- diamètre médian d ₅₀	144 µm
	- prise d'huile DOP	240 ml/100g
35	- volume poreux (V _{d1}) constitué par les pores de d < 1 µm	1,5 cm ³ /g
	- DRT	0,36
	- DNT	0,33

	- Indice de Carr Ic	0,083
	- résistance à l'attrition	
	R_{at2}	83 %
	R_{at5}	55 %
5	R_{at10}	18 %

Ce composé selon l'invention est donc plus dense que la silice précipitée obtenue dans l'exemple 1. Il possède de plus une fluidité très améliorée (Indice de Carr bien plus faible) tout en conservant une résistance à l'attrition satisfaisante, et tout en présentant des propriétés nutritionnelles.

REVENDICATIONS

1- Composé susceptible d'être obtenu par séchage par atomisation d'une
5 suspension S contenant une silice précipitée et un phosphate choisi parmi les phosphates d'éléments des groupes Ia ou IIa de la Classification Périodique des Eléments et les phosphates de terres rares.

2- Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite suspension S
10 est obtenue par mélange de deux précurseurs d'un phosphate choisi parmi les phosphates d'éléments des groupes Ia ou IIa de la Classification Périodique des Eléments et les phosphates de terres rares, avec une suspension de silice précipitée, et éventuellement délitage du mélange obtenu.

3- Composé selon la revendication 2, caractérisé en ce que ladite suspension de
15 silice précipitée est obtenue par délitage d'un gâteau de filtration issu de la réaction de précipitation de ladite silice.

4- Composé selon l'une des revendications 2 et 3, caractérisé en ce que ladite
20 suspension de silice précipitée présente un taux de matière sèche compris entre 16 et 24 % en poids, en particulier entre 18 et 24 % en poids.

5- Composé selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que les deux
25 précurseurs dudit phosphate sont ajoutés, chacun sous forme solide ou sous forme d'une solution aqueuse, dans ladite suspension de silice précipitée, dans des conditions telles que ledit phosphate se forme, le précurseur apportant la partie phosphate proprement dite étant, de préférence, ajouté le premier.

6- Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite suspension S
30 est obtenue par mélange, d'une part, soit d'une silice précipitée constituée par un gâteau de filtration issu de la réaction de précipitation de ladite silice, soit d'une suspension de silice précipitée, de préférence obtenue par délitage d'un gâteau de filtration issu de la réaction de précipitation de ladite silice, avec, d'autre part, un phosphate choisi parmi les phosphates d'éléments des groupes Ia ou IIa de la
35 Classification Périodique des Eléments et les phosphates de terres rares, et, éventuellement délitage du mélange obtenu.

7- Composé selon la revendication 6, caractérisé en ce que ladite suspension de silice précipitée présente un taux de matière sèche compris entre 16 et 24 % en poids, en particulier entre 18 et 24 % en poids.

5 8- Composé selon l'une des revendications 6 et 7, caractérisé en ce que ledit phosphate est ajouté sous forme solide, de l'eau étant éventuellement ajoutée également.

9- Composé selon l'une des revendications 6 et 7, caractérisé en ce que ledit
10 phosphate est ajouté sous forme d'une suspension.

10- Composé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que ladite suspension S présente immédiatement avant son séchage un taux de matière sèche compris entre 16 et 24 % en poids, en particulier entre 18 et 24 % en poids.

15 11- Composé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que ledit séchage est effectué au moyen d'un atomiseur à buses.

20 12- Composé formé de silice précipitée et d'au moins un phosphate choisi parmi les phosphates d'éléments des groupes Ia ou IIa de la Classification Périodique des Eléments et les phosphates de terres rares, ledit composé se présentant sous forme de billes sensiblement sphériques.

25 13- Composé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que ledit phosphate est choisi parmi les phosphates de sodium, de potassium, de calcium, de magnésium et de terres rares.

30 14- Composé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que ledit phosphate est un phosphate de calcium, en particulier un phosphate mono-calcique (MCP), un phosphate di-calcique (DCP) ou un phosphate tri-calcique (TCP).

35 15- Composé selon la revendication 14, caractérisé en ce que ledit phosphate de calcium est un phosphate mono-calcique (MCP) ou un phosphate di-calcique (DCP).

16- Composé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce qu'il possède une teneur en phosphate d'au moins 10 % en poids, de préférence d'au moins 20 % en poids.

5 17- Composé selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce qu'il possède une teneur en phosphate comprise entre 20 et 60 % en poids, en particulier entre 20 et 50 % en poids.

10 18- Composé selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisé en ce qu'il possède une densité de remplissage à l'état tassé (DRT) supérieure à 0,29.

15 19- Composé selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé en ce qu'il possède une prise d'huile DOP supérieure à 170 ml/100g, en particulier supérieure à 210 ml/100g.

20 20- Composé selon l'une des revendications 1 à 19, caractérisé en ce qu'il possède une prise d'huile DOP supérieure à la prise d'huile DOP de la composition obtenue par mélange à sec de ladite silice précipitée sous forme solide et dudit phosphate sous forme solide.

25 21- Composé selon l'une des revendications 1 à 20, caractérisé en ce qu'il présente un volume poreux (V_{d1}) constitué par les pores de diamètre inférieur à 1 μm d'au moins 1,2 cm^3/g , en particulier d'au moins 1,3 cm^3/g .

30 22- Composé selon l'une des revendications 1 à 21, caractérisé en ce qu'il possède surface spécifique BET est généralement comprise entre 60 et 250 m^2/g , en particulier entre 90 et 200 m^2/g .

35 23- Composé selon l'une des revendications 1 à 22, caractérisé en ce qu'il présente un indice de Carr inférieur à 0,1.

24- Composé selon l'une des revendications 1 à 23, caractérisé en ce qu'il possède :

- une résistance à l'attrition R_{at2} d'au moins 60 %, en particulier d'au moins 80 %, et/ou
- une résistance à l'attrition R_{at5} d'au moins 50 %, en particulier d'au moins 55 %, et/ou

- une résistance à l'attrition R_{at10} d'au moins 15 %, en particulier d'au moins 17 %.

25- Composé selon l'une des revendications 1 à 24, ledit composé se présentant
5 sous forme de billes pleines sensiblement sphériques.

26- Composé selon l'une des revendications 1 à 25, ledit composé se présentant
sous forme de billes sensiblement sphériques, non poussiérantes.

10 27- Composé selon l'une des revendications 1 à 26, ledit composé se présentant
sous forme de billes sensiblement sphériques dont le diamètre médian d_{50} est
d'au moins 80 μm , de préférence d'au moins 100 μm .

15 28- Composition conditionnée comprenant au moins un liquide absorbé sur un
support, caractérisée en ce que ledit support est formé par le composé selon l'une
des revendications 1 à 27.

20 29- Composition selon la revendication 28, caractérisée en ce que ladite
composition présente une teneur en liquide d'au moins 50 % en poids, en
particulier comprise entre 50 et 70 % en poids.

25 30- Composition selon l'une des revendications 28 et 29, caractérisée en ce que
ledit liquide est un additif liquide, en particulier un complément liquide
d'alimentation animale.

31- Composition selon l'une des revendications 28 à 30, caractérisée en ce que
ledit liquide est la vitamine E, l'acétate de vitamine E ou le chlorhydrate de
choline.

30 32- Utilisation d'un composé selon l'une des revendications 1 à 27 comme
support de liquide, en particulier d'additif liquide tel qu'un complément liquide
d'alimentation animale.

35 33- Utilisation selon la revendication 32 comme support d'additif liquide, en
particulier de complément liquide d'alimentation animale, et simultanément
comme additif nutritionnel pour animaux.

34- Utilisation selon l'une des revendications 32 et 33, caractérisée en ce que ledit liquide est la vitamine E, l'acétate de vitamine E ou le chlorhydrate de choline.

- 5 35- Utilisation d'un composé selon l'une des revendications 1 à 27 comme agent antimottant, ledit composé ayant été de préférence broyé préalablement.

- 10 36- Utilisation d'un composé selon l'une des revendications 1 à 27 comme agent d'aide au procédé d'atomisation de liquide, au procédé de broyage de solide, au pastillage et/ou tablettage, ledit composé ayant été de préférence broyé préalablement.

37- Utilisation selon l'une des revendications 35 et 36 et simultanément comme additif nutritionnel pour animaux.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/03/02560

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01J2/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 1 113 613 A (OETKER RUDOLF AUGUST) 15 May 1968 (1968-05-15) examples 1-6	1
A	FR 2 767 071 A (RHONE POULENC CHIMIE) 12 February 1999 (1999-02-12) page 1, line 9 -page 3, line 33	1
A	US 3 725 556 A (HANSEN D ET AL) 3 April 1973 (1973-04-03) column 2, line 38 -column 3, line 9	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 February 2004

Date of mailing of the international search report

11/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Clement, J-P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/ 3/02560

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1113613	A	15-05-1968	DE 1242581 B BE 664081 A FR 1443415 A	22-06-1967 16-09-1965 05-10-1966
FR 2767071	A	12-02-1999	FR 2767071 A1 AU 8988398 A CA 2267093 A1 CN 1237091 T EP 0966207 A1 WO 9907237 A1 JP 3411585 B2 JP 2000507834 T RU 2201100 C2 TR 9901201 T1 TW 492846 B US 2003215485 A1 US 2001051176 A1	12-02-1999 01-03-1999 18-02-1999 01-12-1999 29-12-1999 18-02-1999 03-06-2003 27-06-2000 27-03-2003 22-11-1999 01-07-2002 20-11-2003 13-12-2001
US 3725556	A	03-04-1973	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/03/02560

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 801J2/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 801J C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GB 1 113 613 A (OETKER RUDOLF AUGUST) 15 mai 1968 (1968-05-15) exemples 1-6	1
A	FR 2 767 071 A (RHONE POULENC CHIMIE) 12 février 1999 (1999-02-12) page 1, ligne 9 -page 3, ligne 33	1
A	US 3 725 556 A (HANSEN D ET AL) 3 avril 1973 (1973-04-03) colonne 2, ligne 38 -colonne 3, ligne 9	1

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

2 février 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11/02/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Clement, J-P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/03/02560

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 1113613	A	15-05-1968	DE 1242581 B	22-06-1967
			BE 664081 A	16-09-1965
			FR 1443415 A	05-10-1966
<hr/>				
FR 2767071	A	12-02-1999	FR 2767071 A1	12-02-1999
			AU 8988398 A	01-03-1999
			CA 2267093 A1	18-02-1999
			CN 1237091 T	01-12-1999
			EP 0966207 A1	29-12-1999
			WO 9907237 A1	18-02-1999
			JP 3411585 B2	03-06-2003
			JP 2000507834 T	27-06-2000
			RU 2201100 C2	27-03-2003
			TR 9901201 T1	22-11-1999
			TW 492846 B	01-07-2002
			US 2003215485 A1	20-11-2003
			US 2001051176 A1	13-12-2001
<hr/>				
US 3725556	A	03-04-1973	AUCUN	
<hr/>				